

Translation of Patent No.3045498 (2)

Scope of claim

[claim 1] A binder resin composition characterized by comprising a carboxylic group-containing chlorinated syndiotactic polyolefin resin of chlorine content being 10 ~ 40 weight %, of grafting amount of α , β -unsaturated carboxylic acid and/or its anhydride being 30000~220000 and an organic solvent.

[claim 2] The binder resin composition described in claim 1, wherein an epoxy compound is further added for the stabilizer.

[claim 3] A preparing process for a binder resin composition characterized by that, after graft-polymerizing a syndiotactic polyolefin prepared by employing the metallocene compound as the polymerizing catalyst with 1~10 weight % of α , β -unsaturated carboxylic acid and/ or its acid anhydride, the chlorinated syndiotactic polyolefin resin, containing carboxylic group, chlorinated until chlorine content being 10 ~ 40 wt.%, of the weight-averaged molecular weight being 30000~220000 is dissolved into an organic solvent.

[claim 4] A preparing process for a binder resin composition characterized by that, after chlorinating a syndiotactic polyolefin prepared by employing the metallocene compound as the polymerizing catalyst, the chlorinated syndiotactic polyolefin resin containing carboxylic group, graft-polymerized with 1 ~ 10 weight % of α , β -unsaturated carboxylic acid and/or its anhydride, of its weight-averaged molecular weight being 30000~220000 is dissolved into an organic solvent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3045498号
(P3045498)

③

(45) 発行日 平成12年 5月29日 (2000. 5. 29)

(24) 登録日 平成12年 3月17日 (2000. 3. 17)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

C 0 8 L 51/06

C 0 8 L 51/06

C 0 8 F 8/20

C 0 8 F 8/20

255/00

255/00

C 0 9 D 151/06

C 0 9 D 151/06

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-8886

(22) 出願日 平成11年 1月18日 (1999. 1. 18)

(65) 公開番号 特開平11-315185

(43) 公開日 平成11年11月16日 (1999. 11. 16)

審査請求日 平成11年12月17日 (1999. 12. 17)

(31) 優先権主張番号 特願平10-9328

(32) 優先日 平成10年 1月21日 (1998. 1. 21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 上田 隆明

山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製

紙株式会社 化成品開発研究所内

(72) 発明者 浦田 啓司

山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製

紙株式会社 化成品開発研究所内

(74) 代理人 100063484

弁理士 箕浦 清

審査官 原田 隆興

(56) 参考文献 特開 平7-18016 (J P, A)

最終頁に続く

(64) 【発明の名称】 バインダー樹脂組成物及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩素含有率が10～40重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物のグラフト量が1～10重量%、重量平均分子量が30000～220000であるカルボキシル基含有塩素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂及び有機溶剤からなることを特徴とするバインダー樹脂組成物。

【請求項2】 さらに安定剤としてエポキシ化合物を添加してなる請求項1記載のバインダー樹脂組成物。

【請求項3】 重合触媒としてメタロセン化合物を用いて製造されたシンジオタクチックポリオレフィンに、 α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物を1～10重量%グラフト共重合した後、塩素含有率が10～40重量%まで塩素化した、重量平均分子量が30000～22000であるカルボキシル基含有塩素化シンジオタクチック

2

ポリオレフィン樹脂を有機溶剤に溶解することを特徴とするバインダー樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】 重合触媒としてメタロセン化合物を用いて製造されたシンジオタクチックポリオレフィンに、塩素含有率が10～40重量%まで塩素化した後、 α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物を1～10重量%グラフト共重合した、重量平均分子量が30000～220000であるカルボキシル基含有塩素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂を有機溶剤に溶解することを特徴とするバインダー樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリオレフィン系成型物を塗装する場合に用いられるバインダー樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックは、軽量、防錆、デザイン
の自由度が広い等多くの利点があるため、近年、自動車
部品、電気部品、建築資材等の材料として広く用いら
れている。とりわけポリオレフィン系樹脂は、価格が安く
成形性・耐薬品性・耐熱性・耐水性に優れ、良好な電気
特性を有するなど多くの優れた性質を有するため、工業
材料として広範囲に使用されており、将来その需要の伸
びも期待されている。しかしながら、ポリオレフィン系
樹脂は極性を有する合成樹脂と異なり、非極性でかつ結
晶性のため、塗装や接着が困難であるという欠点も持ち
合わせている。

【0003】塗装や接着の前処理として、成形物の表面
をプラズマ処理やガス炎処理し活性化する方法、あるいは、
塩素化ポリオレフィンを主成分としたプライマー
(下塗り剤)を塗装するといった方法が採られている。

【0004】自動車のポリプロピレンバンパー塗装につ
いては、例えば、特開昭57-36128号公報、特公
昭63-36624号公報に塩素化変性ポリオレフィン
を主成分としたプライマー組成物が開示されている。

【0005】これら塩素化物からなるプライマーはこれ
までのポリオレフィンに対する付着性は優れるものの、
最近では素材の高剛性化に伴いプライマーの付着性が十
分得られない素材も現れ、従来の塩素化ポリオレフィン
系樹脂ではプライマーとして十分対応できていない。

【0006】上記のように一部の素材に対しては、従来
の塩素化ポリオレフィン樹脂またはその誘導体では強い
接着力が得られていないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】これまでに提案されて
いる上記プライマー組成物等は、チーグラー・ナッタ触
媒を重合触媒として用いて製造したアイソタクチックポ
リプロピレン(IPP)を塩素化した、塩素化アイソタク
チックポリプロピレンを主成分としたものであった。近
年、ポリオレフィンの重合触媒としてメタロセン化合物
が開発され、特開平7-138325号公報、特開平7
-149975号公報などにはメタロセン化合物を重合
触媒として製造したシンジオタクチックポリプロピレン
(SPP)の重合例が開示されている。このSPPはIPPより
も分子量分布が狭い、任意に分子量制御が可能、融点・
ガラス転移点が低いといった特徴があり、樹脂成型物と
した場合には透明性に優れるため、今後発展の期待でき
る樹脂である。

【0008】SPPの一つの利用方法として、特開平7-
18016号公報にはシンジオタクチックポリプロピレ
ンの塩素化物を使用した接着剤類の例が開示されてい
る。しかしながら、この接着剤類は単にシンジオタクチ
ックポリプロピレンを塩素化したものを用いているた
め、PP成型物を塗装する場合のプライマーとして使用し
た場合、上塗り塗料との付着性がないといった欠点を持

っている。

【0009】本発明は、溶剤溶解性に優れ、かつポリプ
ロピレン系素材に対する付着性に優れた、上塗り塗料
への付着性にも優れるバインダー樹脂組成物を提供す
ることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、塩素含有
率が10~40重量%、 α, β -不飽和カルボン酸および/ま
たはその酸無水物のグラフト量が1~10重量%、重量平
均分子量が30000~220000であるカルボキシル基含有塩
素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂及び有機溶
剤からなることを特徴とするバインダー樹脂組成物によ
り上記問題を解決するに至った。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の原料であるポリオレフィ
ン樹脂は、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて製造
したシンジオタクチックポリオレフィンである。シンジ
オタクチックポリプロピレン(SPP)、あるいは、重合
触媒としてメタロセン触媒を用いて製造した、プロピレ
ン- α -オレフィン共重合体などを単独又は2種以上混合
して使用できる。

【0012】プロピレン- α -オレフィン共重合体に使用
される α -オレフィン成分は例えば、エチレン、1-ブテ
ン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペ
ンテン及び1-ヘキセンから選ばれる少なくとも1種の、
炭素数が2または4から6の α -オレフィンが好ましく、共
重合体におけるプロピレン成分と α -オレフィン成分と
の比に特に制限はないが、プロピレン成分が50モル%以
上であることが望ましい。

【0013】ここで使用されるメタロセン触媒とは、第
4族遷移金属のメタロセン化合物とトリメチルアルミニ
ウムを加水分解して得られるメチルアルミノキサンとを
組み合わせた触媒で、オレフィンの重合に際し、従来の
チーグラー・ナッタ触媒と比較して、分子量分布が狭
い、ランダム共重合性に優れ組成分布が狭い、共重合し
うるコモノマーの範囲が広いといった特徴がある。

【0014】本発明のバインダー樹脂組成物で用いるシン
ジオタクチックポリオレフィン樹脂は、メタロセン触
媒を用いて公知の方法で製造することができる。具体的
な樹脂としては、チアロ(三井化学(株)製シンジオタ
クチックポリプロピレンの商品名)をあげることができ
る。

【0015】本発明のバインダー樹脂組成物は上記シン
ジオタクチックポリオレフィン樹脂に α, β -不飽和カル
ボン酸および/またはその酸無水物と塩素を導入するこ
とにより得られるが、その製造は次に挙げる2つの方法
により製造可能である。すなわち、シンジオタクチック
ポリオレフィン樹脂にあらかじめ α, β -不飽和カルボン
酸および/またはその酸無水物をグラフト重合させた
後、塩素化反応を行う方法(第一の方法)と、塩素化反応

を行った後に α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト重合させる方法(第二の方法)である。

【0016】以下にその具体的な製造方法を例示する。第一の方法において、まずシンジオタクチックポリオレフィン樹脂に α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合する方法は、ラジカル発生剤の存在下で上記樹脂を融点以上に加熱溶解して α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物と反応させる方法(溶融法)、上記樹脂を有機溶剤に溶解させた後、ラジカル発生剤の存在下で α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物と加熱攪拌して反応させる方法(溶液法)等、公知の方法によって行うことが出来る。

【0017】溶融法の場合には、バンバリーミキサー、ニーダー、押し出し機等を使用し融点以上300°C以下の温度で短時間で反応させるので、操作が簡単であるという利点がある。

【0018】一方、溶液法に於いては、有機溶剤としてトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤を使うことが望ましいが、他にエステル系溶剤、ケトン系溶剤等を一部混合して使用しても差し支えない。反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中より適宜選択することが出来るが、特に有機過酸化化合物系化合物が望ましい。

【0019】上記有機過酸化化合物系化合物としては、例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジラウリルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-シクロヘキサン、シクロヘキサノンパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエート等があげられる。

【0020】しかしながら、溶液法の場合は α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合した後、次の塩素化反応をする場合には上記溶媒からクロロホルム等の塩素化溶媒に置き換える必要があるため、第一の方法では溶融法の方が好ましい。

【0021】続いて行われる塩素化反応は α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合したシンジオタクチックポリオレフィン樹脂をクロロホルム等の塩素系溶剤に溶解した後、紫外線を照射しながら、あるいは、上記有機過酸化物の存在下に、夫々ガス状の塩素を吹き込む事により行われる。

【0022】第二の方法である塩素化反応を行った後、続いて α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無

水物をグラフト重合させる方法では、まず、シンジオタクチックポリオレフィン樹脂をクロロホルム等の塩素系溶剤に溶解し、第一の方法の場合と同様に塩素化反応を行い塩素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂を製造した後、溶媒をトルエン、キシレン等の溶媒に変更し、次いで α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物を上記有機過酸化物の存在下でグラフト共重合を行う。反応温度は50°C以上、溶媒の沸点以下の温度で実施できる。

10 【0023】第一の方法及び第二の方法において、シンジオタクチックポリオレフィン樹脂に α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合する目的は、本発明のバインダ樹脂組成物をプライマーとして使用した場合に、上塗り塗料との付着性を付与するためである。塩素化ポリオレフィン由来極性は低く、そのままではプライマー(下塗り剤)として使用した場合、PP素材との付着性は良好であるが、極性の高い上塗り塗料(例えばポリウレタン塗料、メラミン塗料)との付着性はほとんどない。従って、 α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合することによって塩素化ポリオレフィンの極性を高めることが重要になる。

【0024】使用できる α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物としては、例えば、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アコニット酸及びこれらの無水物、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、メサコン酸などが例示できるが、ポリオレフィン樹脂へのグラフト性を考慮すると無水マレイン酸が最も適している。

30 【0025】本発明において、 α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合によって導入する量は、1~10重量%が最適である。1重量%より少ない場合は、得られたプライマー用組成物と上塗り塗料との付着性が十分得られず、10重量%以上だとプライマーとして使用した場合、耐湿性が低下する傾向にある。

40 【0026】カルボキシル基含有塩素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂の塩素含有率は、低いほどポリプロピレン系樹脂への付着性は良くなるが有機溶剤への溶解性が低下し、また、塩素含有率が高くなるとポリプロピレン系樹脂との付着性が低下するため、塩素含有率は10~40重量%、好ましくは15~30重量%が最適である。

【0027】さらに得られたカルボキシル基含有塩素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定された、ポリスチレン樹脂を標準とした重量平均分子量は30000~220000であることが好ましい。30000以下では樹脂の凝集力が不足し、220000以上ではスプレー作業性が低下するため好ましくない。

50 【0028】また、本発明の組成物は通常有機溶剤に溶

7
解して用いる。溶液濃度は用途により適宜選択すればよいが、溶液濃度は高すぎても低すぎても塗工作業性が損なわれるため、樹脂濃度は5〜30重量%が好ましい。

【0029】使用する溶剤はトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤が好ましく、他に酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、n-ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式系溶剤が使用することができる。さらには、樹脂溶液の保存安定性を高めるために、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールターシャリーブチルエーテル等のプロピレン系グリコールエーテルを単独または2種以上混合して上記溶剤に対し1〜20%添加する事が好ましい。

【0030】本発明のバインダー樹脂組成物は有機溶剤に溶解させた樹脂組成物である。この樹脂組成物の製造は、反応溶媒であるクロロホルム等の塩素化溶媒を沸点の差を利用して上記溶媒に変換することによって可能である。また、反応の終了した反応液に安定剤としてのエポキシ化合物等を添加した後、スクリュウシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えたベント付き押出機に供給して固形化し、上記溶剤に溶解しても良い。固形化の方法はすでに知られている公知の方法、例えば押出機の吹出口部分に水中カットベレタイザーを備えたベント付押出機、ベント付き押出機及びストランド状の樹脂をカットするベレタイザー等を使用して実施できる。

【0031】本発明のバインダー樹脂組成物に使用する塩素化ポリオレフィンには紫外線や、高熱にさらされると脱塩酸を伴い劣化する。塩素化ポリオレフィンが脱塩酸により劣化を起すこと、樹脂の着色とともにPP素材への付着性低下等の物性低下をはじめ、遊離する塩酸により作業環境の悪化を引き起こすことから、安定剤の添加は必須である。安定剤として特に好ましいのはエポキシ化合物である。

【0032】エポキシ化合物は特に限定されないが、塩素化樹脂と相溶するものが好ましく、エポキシ当量が100から500程度のもので、一分子中のエポキシ基が1個以上有するエポキシ化合物が例示できる。たとえば、天然の不飽和基を有する植物油を過酢酸などの過酸でエポキシ化したエポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油。また、オレイン酸、トール油脂脂肪酸、大豆油脂脂肪酸等の不飽和脂肪酸をエポキシ化したエポキシ化脂肪酸エステル類。エポキシ化テトラヒドロフタレートに代表されるエポキシ化脂環化合物。ビスフェノールAや多価アルコールとエピクロルヒドリンを縮合した、例えば、ビスフェノールAグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビ

10
トルポリグリシジルエーテル等が例示される。また、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェノールポリエチレンオキサイドグリシジルエーテル等に代表されるモノエポキシ化合物類が例示される。また、ポリ塩化ビニル樹脂の安定剤として使用されている、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の金属石鹸類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチルマレート等の有機金属化合物類、ハイドロタルサイト類化合物も使用でき、これらを併用して使用してかまわない。

【0033】本発明にかかるバインダー樹脂組成物はそのままコーティングして用いてもよいが、溶剤、顔料、その他の添加剤を加えて用いてもよい。また、該組成物はそれだけでバランスのとれた塗膜物性を示すが、必要であれば環化ゴム、石油樹脂、クマロンインデン樹脂、塩素化IPP等の塩素化ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂などをさらに添加して用いても差し支えない。

【0034】

【作用】シンジオタクチックポリプロピレン(SPP)の特徴の一つは、アイソタクチックポリプロピレン(IPP)よりも若干結晶性が低いことである。したがって、塩素含有率を低くしても溶剤溶解性が良く、さらに、 α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合することにより樹脂の極性が高くなることによって、上塗り付着性が得られたものと考えられる。

【0035】また、SPPの特徴として分子量分布が非常に狭い($M_w/M_n \approx 2$)ことがあげられる。本発明においてはこの塩素化SPPの分子量分布が狭いことが、高付着性向上に寄与していることが判明した。即ち、低分子量成分は素材との付着性、耐ガソリン性に不利になり、低分子量成分を多く含んでいる塩素化IPPでは耐溶剤性等は良くない。

【0036】さらには、 α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合する場合は、有機過酸化物等を使用するため、従来のIPPでは必ず分子量の低下、即ち低分子量成分が生成するが、SPPではその生成がほとんどないこともあらたに判明したものである。

【0037】SPPは元来、分子量分布が狭く低分子量成分を含まないため、 α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合時にも低分子量成分が生成せず分子量分布を狭くしていることが、諸物性に有利に働いていると考えられる。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれによって限定されるものではない。

【0039】[実施例-1] シンジオタクチックポリブ
ロピレン (SPP 三井化学株式会社製 $MI=3.7q/10mi$
n) をバレル温度 $350^{\circ}C$ に設定した二軸押出機に供給して
熱減成を行い、 $190^{\circ}C$ における熔融粘度が約 $2000mPa \cdot s$ の
SPPを得た。この樹脂 $500g$ を攪拌器、冷却管、温度計お
よび滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で $190^{\circ}C$ に
加熱溶解させた。フラスコ内の窒素置換を10分間行った
後、攪拌しながら無水マレイン酸 $25g$ を約5分かけて投入
し、ラジカル発生剤としてジ- α -ブチルパーオキシド $2g$
を約30分間かけて滴下した。さらに30分間反応を継続し
た後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら未反
応の無水マレイン酸を取り除いた。次にこの生成物をグ
ラスライニングされた反応釜に投入し、 $5L$ のクロロホル
ムを加え、 $2kg/cm^2$ の圧力下、紫外線を照射しながらガ
ス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中
6回抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルム
をエバポレーターで留去した後、トルエンで置換し無水
マレイン酸で変性された塩素化SPPの30重量%トルエン
溶液を得た。安定剤としてエビコート828 (油化シェル
エボキシ (株) 製) を対樹脂4%添加した。表1に得ら
れた樹脂の塩素含有率、無水マレイン酸のグラフト量、
重量平均分子量を示す。得られた樹脂溶液を室温にて1
ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。
【0040】得られた樹脂溶液 (固形分30%) または、1
ヶ月放置した樹脂溶液 (固形分30%) $100g$ と二酸化チタ
ン $20g$ をサンドミルで3時間混練した後、 $NO.4$ フォードカ
ップで $13 \sim 15$ 秒/ $20^{\circ}C$ になるようにキシレンで粘度調整
を行い、この塗料をシンジオタクチックポリブロピレン
(SPP 三井化学株式会社製 $MI=3.7q/10min$) を押し
出し成型した試験板にエアースプレーガンによって膜
厚が約 $10\mu m$ になるように塗装した。次に、その上に2
液硬化型ウレタン塗料を塗装した (膜厚約 $30\mu m$)。これ
を $80^{\circ}C$ で30分乾燥し、室温にて24時間放置し物性評価を
行った。そのプライマー試験結果を表2に示す。
【0041】また、上記の粘度調整を行った塗料を超高
剛性ポリブロピレン板 (TX-933A 三菱化学 (株) 製) にエ
アースプレーガンによって膜厚が約 $10\mu m$ になるよう
に塗装した。次に、その上に2液硬化型ウレタン塗料を
塗装した (膜厚約 $30\mu m$)。これを $80^{\circ}C$ で30分乾燥し、室
温にて24時間放置し物性評価を行った。そのプライマー
試験結果を表3に示す。
【0042】[実施例-2] シンジオタクチックポリブ
ロピレン (SPP 三井化学株式会社製 $MI=3.7q/10mi$
n) $500g$ をガラスライニングされた反応釜に投入し、 $5L$
のクロロホルムを加え、 $2kg/cm^2$ の圧力下、紫外線を照
射しながらガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素
化した。途中6回抜き取りを行い、それぞれ溶媒である
クロロホルムをエバポレーターで留去し、トルエンで置
換し塩素化SPPの30重量%トルエン溶液を得た。それぞ
れの塩素含有率は14.2、18.2、20.8、22.3、25.1、32.2

wt%であった。

【0043】上記の反応によって得られた6水準の塩素
含有率の塩素化SPPの30%トルエン溶液 $333g$ を攪拌器、
冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた4つ口フ
ラスコ中にそれぞれ投入し $90^{\circ}C$ に攪拌加温した。それぞ
れに無水マレイン酸を $10g$ 、 $8g$ 、 $6g$ 、 $4g$ 、 $4g$ 、 $5g$ を添加
溶解し、ラジカル発生剤としてベンゾイルパーオキシド
をそれぞれ、 $4g$ 、 $4g$ 、 $3g$ 、 $5g$ 、 $1g$ 、 $1g$ を添加して反応
を開始した。3時間 $90^{\circ}C$ で攪拌した後、トルエンにて溶
液濃度を30%に調整した。安定剤としてそれぞれエビオ
ールSB (日本油脂 (株) 製) を対樹脂4%添加した。

【0044】表1に得られた樹脂の塩素含有率、無水マ
レイン酸のグラフト量、重量平均分子量を示す。得られ
た樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に
変化は見られなかった。更に実施例1と同様にプライマ
ー試験を実施した。結果を表2及び表3に示す。

【0045】[比較例1] $190^{\circ}C$ における熔融粘度が約 23
 $00mPa \cdot s$ のアイソタクチックポリブロピレン (IPP) $500g$
を攪拌器、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付け
た4つ口フラスコ中で $190^{\circ}C$ に加熱溶解させた。フラス
コ内の窒素置換を10分間行った後、攪拌しながら無水マ
レイン酸 $25g$ を約5分かけて投入し、ラジカル発生剤とし
てジ- α -ブチルパーオキシド $2g$ を約30分間かけて滴下し
た。さらに30分間反応を継続した後、アスピレーターで
フラスコ内を減圧しながら未反応の無水マレイン酸を取
り除いた。次にこの生成物をガラスライニングされた反
応釜に投入し、 $5L$ のクロロホルムを加え、 $2kg/cm^2$ の圧
力下、紫外線を照射しながらガス状の塩素を反応釜底部
より吹き込み塩素化した。途中4回抜き取りを行い、そ
れぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去
し、トルエンで置換し無水マレイン酸で変性された塩素
化IPPの30重量%トルエン溶液を得た。安定剤としてそ
れぞれエビオールSB (日本油脂 (株) 製) を対樹脂4%
添加した。

【0046】表1に得られた樹脂の塩素含有率、無水マ
レイン酸のグラフト量、重量平均分子量を示す。得られ
た樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に
変化は見られなかった。更に実施例1と同様にプライマ
ー試験を実施した。結果を表2及び表3に示す。

【0047】[比較例2] シンジオタクチックポリブ
ロピレン (SPP 三井化学株式会社製 $MI=3.7q/10min$)
をバレル温度 $350^{\circ}C$ に設定した二軸押出機に供給して熱
減成を行い、 $190^{\circ}C$ における熔融粘度が約 $2000mPa \cdot s$ のSP
Pを得た。次にこのSPPをガラスライニングされた反応釜
に投入し、 $5L$ のクロロホルムを加え、 $2kg/cm^2$ の圧力
下、紫外線を照射しながらガス状の塩素を反応釜底部よ
り吹き込み塩素化した。途中4回抜き取りを行い、それ
ぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去し
た後、トルエンで置換し塩素化SPPの30重量%トルエン
溶液を得た。安定剤としてエビコート828 (油化シェル

エポキシ(株)製)を対樹脂4%添加した。

【0048】表1に得られた樹脂の塩素含有率、重量平均分子量を示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。更に実施例1と同様にプライマー試験を実施した。結果を表2及び表3に示す。

【0049】【比較例3】実施例1とまったく同様な操作を行い、塩素含有率が14~34wt%の範囲にある6水準の無水マレイン酸で変性された塩素化SPPを得たが、エ *

* ポキシ化合物は添加しなかった。

【0050】表1に得られた樹脂の塩素含有率、重量平均分子量を示す。この樹脂溶液を1ヶ月室温で放置しておいたところ、いずれの樹脂溶液も赤褐色に変色した。製造直後の樹脂溶液及び室温で1ヶ月放置した樹脂溶液について、実施例1と同様にプライマー試験を実施した。結果を表2及び表3に示す。

【0051】

【表1】

		塩素含有率 (wt%)	無水マレイン酸 (wt%)	平均分子量1)			液状
				Mw	Mn	Mw/Mn	
実施例1	1	14.7	3.9	52800	27800	1.90	良好
	2	17.1	3.7	55000	27300	2.01	良好
	3	19.5	3.5	54400	27600	1.97	良好
	4	22.6	3.4	56000	27400	2.03	良好
	5	26.1	3.3	56000	27400	2.04	良好
	6	33.4	2.9	54000	26500	2.04	良好
実施例2	1	14.2	8.5	74000	36600	2.02	良好
	2	18.2	6.7	42000	21000	2.02	良好
	3	20.8	5.3	69200	35500	1.95	良好
	4	22.3	3.6	123000	60300	2.04	良好
	5	25.1	3.4	200000	98000	2.04	良好
	6	32.2	4.4	210000	102900	2.04	良好
比較例1	1	19.1	3.7	測定不能			ゲル状
	2	20.6	3.5	65000	20900	3.11	良好
	3	22.4	3.4	65000	22100	2.94	良好
	4	25.1	3.3	65000	22000	2.96	良好
比較例2	1	18.6	0	65000	32000	2.02	良好
	2	20.3	0	65000	32000	2.02	良好
	3	23.2	0	65000	32000	2.02	良好
	4	30.1	0	65000	32000	2.02	良好
比較例3	1	14.4	3.9	56000	27800	2.01	不良2)
	2	17.6	3.7	52100	27300	1.91	不良2)
	3	20.1	3.5	56000	27600	2.03	不良2)
	4	22.6	3.4	56000	27400	2.03	不良2)
	5	26.5	3.3	54300	27400	1.98	不良2)
	6	33.3	2.9	54000	26500	2.04	不良2)

1) Mwは重量平均分子量、Mnは数平均分子量、Mw/Mnは分散度を示す

2) 1ヶ月室温に放置後、赤褐色に変色

【0052】

【表2】

13
表2 (対シンジオタクチックポリプロピレン素材)

		製造直後			1ヶ月保存後		
		付着性	耐ガソリン性	耐湿性	付着性	耐ガソリン性	耐湿性
実施例 1	1	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	4	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	5	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	6	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
実施例 2	1	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	4	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	5	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	6	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
比較例 1	1	実施せず			実施せず		
	2	30/100 1)	不良	不良	20/100 1)	不良	不良
	3	20/100 1)	不良	不良	20/100 1)	不良	不良
	4	0/100 1)	不良	不良	0/100 1)	不良	不良
比較例 2	1	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
	2	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
	3	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
	4	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
比較例 3	1	100/100	良好	良好	70/100 2)	不良	不良
	2	100/100	良好	良好	70/100 2)	不良	不良
	3	100/100	良好	良好	10/100 1)	不良	不良
	4	100/100	良好	良好	10/100 1)	不良	不良
	5	100/100	良好	良好	10/100 1)	不良	不良
	6	100/100	良好	良好	10/100 1)	不良	不良

- 1) 素材とプライマー間での層間剥離
2) プライマーとトップ塗料間での層間剥離

【0053】

* * 【表3】

表3 (対超剛性ポリプロピレン素材)

		製造直後			1ヶ月保存後		
		付着性	耐ガソリン性	耐湿性	付着性	耐ガソリン性	耐湿性
実施例 1	1	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	4	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	5	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	6	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
実施例 2	1	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	4	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	5	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	6	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
比較例 1	1	実施せず			実施せず		
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	4	70/100 1)	不良	不良	55/100 1)	不良	不良
比較例 2	1	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
	2	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
	3	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
	4	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
比較例 3	1	80/100 2)	不良	不良	50/100 2)	不良	不良
	2	70/100 2)	不良	不良	10/100 1)	不良	不良
	3	50/100 2)	不良	不良	0/100 1)	不良	不良
	4	10/100 1)	不良	不良	0/100 1)	不良	不良
	5	0/100 1)	不良	不良	0/100 1)	不良	不良
	6	0/100 1)	不良	不良	0/100 1)	不良	不良

- 1) 素材とプライマー間での層間剥離
2) プライマーとトップ塗料間での層間剥離

【0054】・付着性

塗面上に1mm間隔で素地に達する100個の碁盤目を作り、
その上にセロハン粘着テープを密着させて180°方向に

引き剥し、塗膜の残存する程度で判定した。

・耐ガソリン性

50 塗装板をレギュラーガソリン/エタノール=9/1(v/v)に12

0分浸漬し塗膜の状態を観察した。

・耐湿性

40℃の温水に塗装板を240時間浸漬し、塗膜の状態と付着性を調べた。

【0055】

【発明の効果】表1の結果からSPPの塩素化物は、塩素含有率が低くても液状が良好であり、表2の結果から、カルボキシル基含有塩素化SPPはSPP素材への付着性およ

*び上塗り塗料との付着性が、カルボキシル基含有塩素化IPPよりも優れることが分かる。また、表3の結果から、カルボキシル基含有塩素化SPPは従来の超高剛性PP素材に対する付着性も優れることが分かった。これらの結果より、本発明のカルボキシル基含有塩素化シンジオタクチックポリオレフィンがバインダー樹脂として有用な樹脂であることが分かる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08L 51/06

C08F 8/20

C08F 255/00

C09D 151/06